Über
m-Amidophenyldihydrochinazolin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Albert Neuburger
aus Bayreuth.

ERLANGEN.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0160

Über
m-Amidophenyldihydrochinazolin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Albert Neuburger
aus Bayreuth.

ERLANGEN.
K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).
1890.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit vollendet wurde, für die vielfache liebenswürdige Unterstützung, welche er mir bei Anfertigung derselben gewährte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso gebührt mein Dank Herrn Privatdozent Dr. Carl Paal für Anregung zu dieser Arbeit sowohl, als auch für die freundliche mannichfache Anweisung während derselben.

Es sind in neuerer Zeit mehrfache Versuche gemacht worden, mit dem Chinolin verwandte Basen darzustellen, in welchen eine der im Chinolinmolekül enthaltenen Atomgruppen

$$\equiv C-H$$

durch ein Stickstoffatom ersetzt ist, so dass die resultierenden Körper demnach zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten.

Es entstehen so verschiedene Körperklassen, die sich gegenseitig wieder von einander unterscheiden durch die verschiedenartige Stellung der beiden obenerwähnten Stickstoffatome zu einander.

Von diesen Körperklassen sind folgende bekannt:

1. Die Opiazine, die zuerst von Liebermann dargestellt wurden,

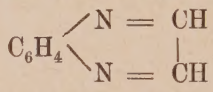
Typus

2. Die Cinnoline, zuerst dargestellt von v. Richter[1])

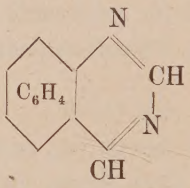
Typus

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI. 677.

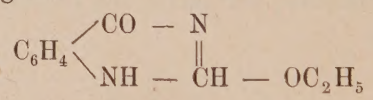
3. Die Chinoxaline. O. Hinsberg erhielt dieselben zuerst durch Einwirkung von Glyoxal auf o-Phenylendiamin[1]). Das Chinoxalin ist ein Chromogen und deshalb von allgemeinerem Interesse. Es besitzt die Konstitution:



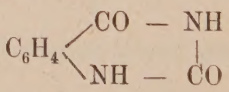
Die vierte dieser Körperklassen endlich sind die Chinazoline, deren Konstitution durch die allgemeine Formel



ausgedrückt werden kann. Um ihre Erforschung hat sich P. Griess die erster Verdienste erworben (1869)[2]). Durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure erhielt er einen Körper, den er seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung ($C_{10}H_{10}N_2O_2$) nach Oxäthylcyanamidobenzoyl nannte. Die Konstitution desselben ist folgende:



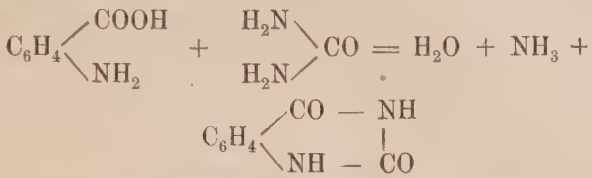
Durch Kochen mit Salzsäure spaltet sich daraus Alkohol ab, und es resultiert:



ein Körper, den Griess später auch durch Zusammenschmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff erhielt

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. 318.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. II. 415.

und den er Benzoylenharnstoff nannte. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Weddige[1]) erhielt Chinazoline aus dem Acetyl-o-amidobenzamid und stellte den Namen für die Körperklasse auf.

Seine Untersuchungen wurden von Körner[2]) fortgesetzt, indem derselbe in analoger Weise aus Benzoyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen desselben auf 250°, wobei ein Molekül Wasser austritt, das β-Phenyl-δ-oxychinazolin erhielt.

Abt[3]) nahm die Untersuchungen von Griess wieder auf und versuchte es, den Griess'schen Benzoylenharnstoff durch Entziehung von Sauerstoff in Chinazolin überzuführen. Es gelang ihm jedoch nur, ein β·δ-Dichlorchinazolin

aus Benzoylenharnstoff und Phosphorpentachlorid zu erhalten. Durch Reduktion desselben konnte er jedoch nicht zur Base selbst gelangen.

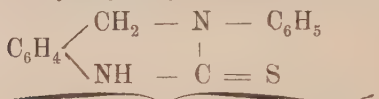
Es sind ausserdem mehrfach substituierte Chinazoline dargestellt worden. So stellte Niementowski[4]) Derivate des Toluchinazolins dar. Vielfach führen diese Derivate des Chinazolins andere Bezeichnungen. Es sei hier als

1) Journal f. prakt. Chemie XXXI. 124; XXXVI. 141.
2) Journal f. prakt. Chemie XXXVI. 155.
3) Journal f. prakt. Chemie XXXIX. 140.
4) Journal f. prakt. Chemie XL. 1.

ein Beispiel das „Phendihydroacimiacian“ von Söderbaum und Widmann[1]) erwähnt. Diese beiden Forscher waren die Ersten, welche Keto- und Thiochinazoline darstellten. Die ersten Repräsentanten dieser Thiochinazoline waren:

Phenylallyldihydrothiomiacin

und

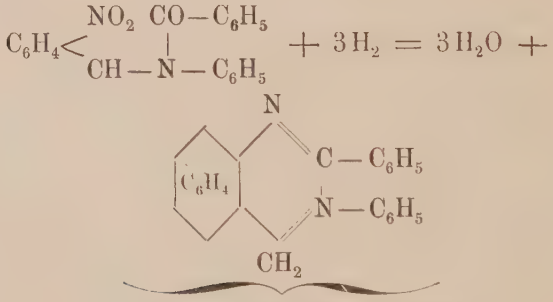


Benzophenyldihydrothiomiacin.

Söderbaum und Widmann erhielten diese Körper aus den entsprechenden Thioharnstoffen durch Kondensation, welche sie durch einfaches Erhitzen mit gewöhnlicher Salzsäure erreichten.

Chinazoline, in deren Kern zwei Kohlenwasserstoffreste eingetreten sind, sind zuerst von Lellmann und Stickel[2]) dargestellt worden.

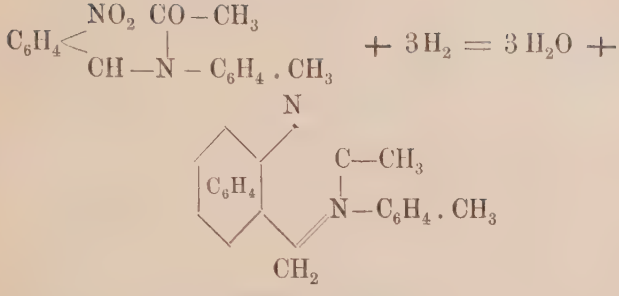
Es waren dieses die ersten dargestellten Dihydrochinazoline und sie wurden durch Reduktion von Benzoyl-o-nitrobenzylanilin und von Acetyl-o-nitrobenzyl p-toluid erhalten.



„Phenylbenzylenbenzenylamidin“

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. XXII. 1665.

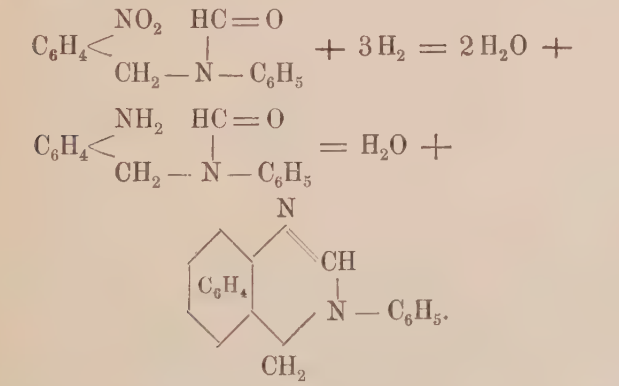
2) Stickel, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1886; Lellmann und Stickel: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX. 1604.



„p-Tolylbenzylenäthenylamidin“.

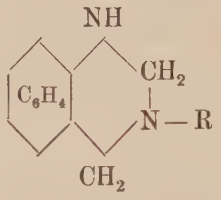
Nach der neuen Nomenklatur würde man diese beiden Körper als: 2—3-Diphenyldihydrochinazolin und 2-Methyl-3-tolyldihydrochinazolin bezeichnen müssen.

Weitere Derivate des Dihydrochinazolins stellten C. Paal und M. Busch[1]) durch Reduktion von formyliertem o-Nitrobenzyl-anilid-toluid etc. dar. Die in einer ersten Reaktionsphase entstandene Amidoverbindung zersetzte sich sofort wieder unter Abspaltung von einem Molekül Wasser, wobei das entsprechende monosubstituierte Chinazolinderivat entstand. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

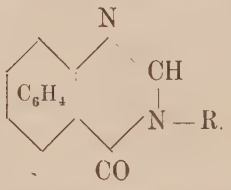


1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXII, 2683.

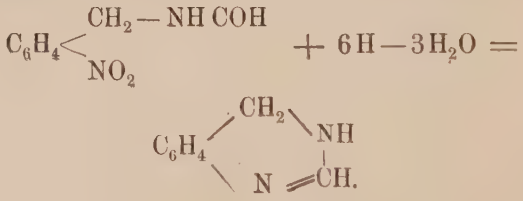
Forscher durch Reduktion Tetrahydrochinazoline her, denen die allgemeine Formel



zu Grunde liegt, durch Oxydation hingegen entstanden Ketochinazoline von der allgemeinen Zusammensetzung:



Das reine Dihydrochinazolin selbst ist erst in allerneuester Zeit von S. Gabriel und Robert Jansen[1]) durch Reduktion von o-Nitrobenzylformamid dargestellt worden. Dieselben legen dem Vorgange folgende Gleichung zu Grunde:



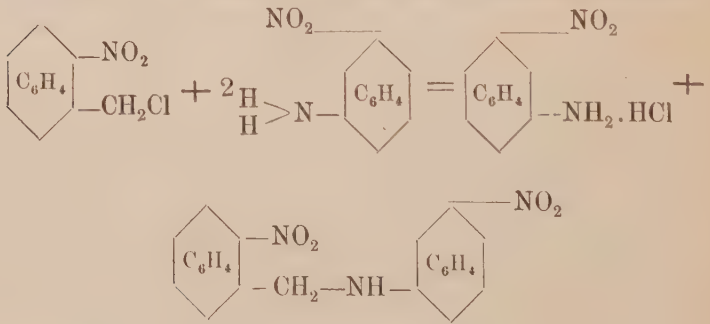
Es war nun die Aufgabe vorliegender Arbeit, auf dem Wege der von C. Paal und M. Busch angegebenen Synthese zu einem m-Amidophenyldihydrochinazolin zu gelangen und dessen Verhalten näher zu studieren, insbesondere ob und inwieweit die Basizität des Chinazolinrestes

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 2814.

durch die eingetretene Amidogruppe beeinflusst wird. Es gelang, indem vom m-Nitranilin ausgegangen wurde, durch Reduktion des mit o-Nitrobenzylchlorid erhaltenen und dann formylierten Kondensationsproduktes, den gewünschten Körper zu erhalten, sein Verhalten durch Darstellung verschiedener Derivate zu studieren und im Anschlusse hieran noch das entsprechende Tetrahydrochinazolin und Derivate desselben darzustellen.

Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf m-Nitranilin.

Ein Molekül o-Nitrobenzylchlorid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Moleküle) m-Nitranilin im Ölbade so lange auf 120° erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse zu einer festen Schmelze erstarrt war. Hiebei wurde sowohl durch inniges Mischen der beiden Bestandteile, als auch durch oftmaliges Umschütteln der flüssigen Masse eine möglichst günstige Ausbeute zu erzielen gesucht. Die erkaltete Schmelze wurde sodann mit etwas Äther gewaschen, um noch freies o-Nitrobenzylchlorid zu entfernen und hierauf, um sie von überschüssigem m-Nitranilin und dem durch die Reaktion entstandenen salzsauren m-Nitranilin zu befreien, mit Wasser oftmals tüchtig ausgekocht und schliesslich auf dem Thonteller getrocknet. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das Endprodukt der Reaktion besteht demnach aus:

o-Nitrobenzyl-m-Nitranilid.

$C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Dasselbe stellt nach dem Trocknen eine braungelbe krystallinische Masse dar, welche unlöslich ist in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol und Eisessig, dem man jedoch, um eine Acetylierung zu verhindern, einige Tropfen Wasser zusetzen muss.

Der Körper ist sehr krystallisationsfähig und krystallisiert aus Alkohol in gelben bis gelbroten, seidenglänzenden Nädelchen; aus Eisessig in etwas dunkler gefärbten Blättchen von lebhaftem Glanze. Für die Analyse ist es vorteilhafter, denselben aus Alkohol umzukrystallisieren.

Der Körper brennt, wenn man ihn entzündet, mit ziemlicher Schnelligkeit ab, hat Neigung, zu verpuffen und ist daher ziemlich schwer zu analysieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Analyse:

[I. 0,2570 gr Sbstz. gaben 0,0985 gr H_2O und 0,5450 gr CO_2.]

II. 0,2104 gr „ „ 0,0758 gr „ „ 0,4475 gr „

0,1993 gr Sbstz. gaben 27 ccm Stickstoff bei 14° Temp. und 730 mm Barometerstand.

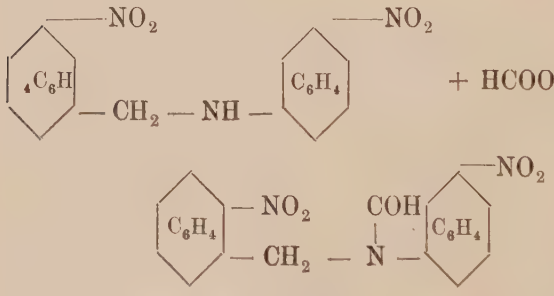
	Berechnet f. $C_{13}H_{11}N_3O_4$	Gefunden (I.)	II.
Kohlenstoff:	57,14%	(58,3)	58,01%
Wasserstoff:	4,002%	(3,82)	4,009%
Stickstoff:	15,38%		15,34%.

Einwirkung von Ameisensäure auf o-Nitrobenzyl-m-nitranilid.

Die Einwirkung von Ameisensäure auf o-Nitrobenzyl-m-nitranilid verläuft glatt, wenn man letzteren Körper mit dem doppelten Gewicht Ameisensäure 1,20 mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Hört das Anfangs

lebhafte Sieden auf, so ist die Reaktion beendet. Man entfernt dann die Flamme und giesst nun entweder das Produkt in kaltes Wasser, wobei sich die Formylverbindung als ein flockiger, stark mit Harzen verunreinigter Niederschlag abscheidet, oder, was vorteilhafter ist, man lässt die Flüssigkeit erkalten. Hiebei scheidet sich die Formylverbindung in reichlicher Masse krystallinisch ab, während die Harze in der Mutterlauge gelöst bleiben. Infolge einer beim Erhitzen oftmals eintretenden Überschmelzung kommt es häufig vor, dass die Masse vollständig erkaltet, ohne dass eine Krystallisation beginnt, es ist dann nötig, mit einigen Krystallen zu impfen, wodurch dann die Krystallisation sofort erfolgt, und zwar entsteht hiebei gewöhnlich ein so harter Krystallbrei, dass man denselben in dem Mörser zerstossen muss.

Der Reaktionsvorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Der entstandene Körper ist demnach:

o-Nitrobenzyl-m-nitroformanilid.

$C_{14}H_{11}N_3O_5$.

Derselbe stellt, nachdem man die Mutterlauge abgesaugt hat, schmutziggraue Krystalle dar, welche durch Waschen mit heissem Alkohol von anhängenden Harzen leicht gereinigt werden können.

Der Körper ist leicht löslich in Amylalkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Essigäther

und Benzol, unlöslich in Wasser. — Er kann durch Umkrystallisieren aus Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt ist, leicht rein erhalten werden. Es entstehen hieraus, ebenso wie aus Alkohol, kleine grauweisse nadelförmige Kryställchen. Aus Chloroform wurden zuweilen schöne lange Nadeln erhalten, die jedoch nicht beständig waren und wahrscheinlich durch Eintritt von Krystallchloroform entstanden sind. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 136°—137° gefunden.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1797 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung:

0,3651 gr CO_2 und

0,0635 gr H_2O.

0,1903 gr Substanz gaben 23,2 ccm Stickstoff bei 13° Temperatur und 740 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_5$.	Gefunden:
Kohlenstoff:	55,81%	55,42%
Wasserstoff:	3,65%	3,94%
Stickstoff:	13,95%	14,02%.

Reduktion des o-Nitrobenzyl-m-nitroformanilides.

Die Reduktion des o-nitrobenzyl-m-nitroformanilides kann durch Zinkstaub und Eisessig oder durch Zinngranalien und Salzsäure in alkoholischer Lösung leicht bewerkstelligt werden, wenn man die Vorsicht anwendet, besonders bei letzterer Methode nie mehr Zinn anzuwenden, als die genau berechnete Menge, da ein Überschuss leicht zu einem Tetrahydrochinazolin führt. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung tritt nach kurzer Zeit von selbst unter äusserst heftiger Erwärmung und starkem Aufschäumen ein, wobei sich die ganze Masse dunkel färbt und allmählich eine vollständige Lösung der

Formylverbindung eintritt. Um grosse Verluste zu vermeiden, ist es daher nötig, die Salzsäure sehr langsam und in kleinen Anteilen zuzusetzen, gut zu kühlen und insbesondere den Kolben beim Eintritt der Reaktion gut mit Wasser zu bespülen. Sobald die erste heftige Reaktion vorüber ist, erwärmt man auf dem Wasserbade und fährt mit dem langsamen Zusatz von Salzsäure so lange fort, bis eine Probe der Flüssigkeit sich im Wasser beim Erwärmen klar löst. Ist dies der Fall, so ist keine unveränderte Formylverbindung mehr vorhanden. Es wird sodann die ganze Flüssigkeit mit Wasser versetzt und unter öfterem Wasserzusatz auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Alkohol verjagt ist. Beim Erkalten krystallisiert sodann das

Zinndoppelsalz des salzsauren m-Amidophenyldihydrochinazolins

$C_{14}H_{13}N_3 . 2\ HCl . 2\ SnCl_2$

in weissen bis gelben Nadeln aus, und zwar in zufriedenstellender Menge. Das getrocknete Zinndoppelsalz zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit aus. Es ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und nur durch längeres Kochen mit einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Salzsäure in Lösung zu bringen.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 264°.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

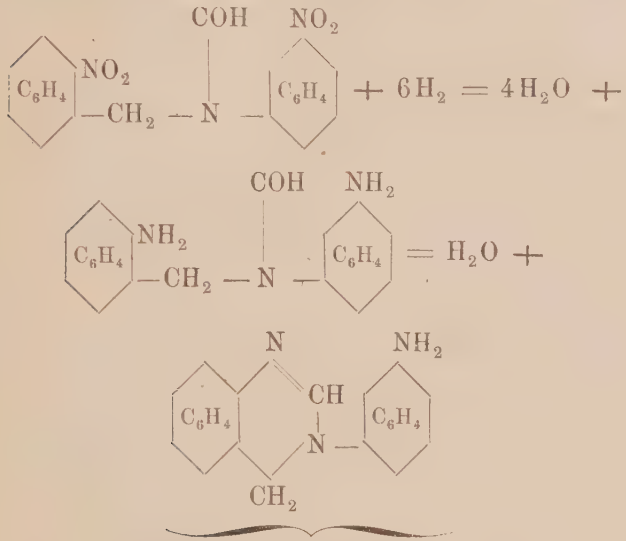
0,3139 gr Substanz gaben 0,1391 gr SnO_2

0,4225 gr Substanz gaben 0,5437 gr AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3Sn_2Cl_6$	Gefunden:
Zinn:	35,01 %	34,88 %
Chlor:	31,60 %	31,84 %.

Der beschriebene Reduktionsvorgang zerfällt in zwei Phasen, indem zuerst die Amidoverbindung aus dem

o-Nitrobenzyl-m-nitroformanilid gebildet wird, welche dann unter sofortiger Wasserabspaltung und Ringschliessung in die Chinazolinverbindung übergeht. Der Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



m-Amidophenyldihydrochinazolin.

Chlorwasserstoffsaures m-Amidophenyldihydrochinazolin.

$C_{14}H_{13}N_3 . 2\ HCl$.

Das in Alkohol, Wasser und etwas Salzsäure in der Wärme gelöste Zinndoppelsalz wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelzinn abfiltriert und der Niederschlag gut ausgewaschen. Aus dem stark eingedampften Filtrate schieden sich beim Erkalten schöne, weisse, seidenglänzende Nädelchen ab. Bei grossen Massen von Lösung tritt während des Eindampfens eine Braunfärbung der Masse ein und auch die daraus resultierenden Krystalle sind gefärbt. Durch Nachwaschen mit Alkohol lässt sich jedoch diese Färbung leicht entfernen. Bei längerem Liegen färben sich die Krystalle rötlich. Um

zu ermitteln, ob diese Färbung durch das Licht oder durch die Luft hervorgebracht werde, wurden die Krystalle in den Exsikkator gebracht, derselbe dem Sonnenlichte ausgesetzt und die Luft daraus ausgepumpt. Da selbst bei langem Stehen im luftleeren Raum und im Sonnenlichte keine Färbung eintrat, so ist hiedurch erwiesen, dass die Luft die Ursache dieser Färbung ist.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung wird jedoch beim Stehen an der Luft rot gefärbt und bekleidet sich bei langem Stehen mit einer braunroten Haut. In Alkohol ist es schwer löslich; aus beiden Lösungen sind schöne Krystalle jedoch nur äusserst schwer zu erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 230—232°.

Eine Bestimmung des Krystallwassers ergab folgende Resultate:

I. 0,3645 gr Substanz verloren 0,013 gr Wasser,
II. 0,3345 gr Substanz verloren 0,0125 gr Wasser,
III. 0,3885 gr Substanz verloren 0,0135 gr Wasser.

	I.	II.	III.
Gefunden:	3,56%	3,45%	3,45%.

Diese vorstehend gefundenen Zahlen zeigen unter sich eine zu grosse Übereinstimmung, um als ein Spiel des Zufalles betrachtet zu werden, lassen sich jedoch durch keinerlei Molekularformel ausdrücken.

Chlorbestimmung:

[I. 0,2985 gr Substanz gaben 0,2730 gr Chlorsilber.]
II. 0,2231 gr Substanz gaben 0,2184 gr Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{14}H_{13}N_3 . 2\ HCl$.	I.	II.
Chlor:	24,66%	(23,51)	24,22%.

Durch diese Analyse ist die Existenz von zwei Molekülen Salzsäure in einem Molekül salzsaurem m-Amidophenyldihydrochinazolin erwiesen. Da hievon nur ein Molekül an den Stickstoff der Amido-Gruppe gegangen sein

kann, so muss das zweite Molekül am Chinazolinkern sitzen. Es ist hiedurch, in Verbindung mit den bei der Darstellung weiterer Salze (des später beschriebenen Pikrates und Oxalates) gefundenen Resultaten erwiesen, dass die Basizität des Chinazolinkernes durch die eingetretene Amidogruppe in keinerlei Weise beeinträchtigt worden ist.

m-Amidophenyldihydrochinazolin.

$C_{14}H_{13}N_3$.

Diese Base fällt beim Versetzen einer wässerigen Lösung ihres Hydrochlorates mit Alkali in der Kälte als ein weisser, flockiger Niederschlag aus. Setzt man das Alkali zu rasch zu, oder steigt die Temperatur infolge mangelhafter Kühlung zu hoch, so fällt die Base in Gestalt eines braunen Harzes aus, welches jedoch bei längerem Stehen oder durch Reiben mit dem Glasstabe mit weisser Farbe krystallinisch erstarrt.

Da die Methode der Zersetzung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff zu schlechte Ausbeuten lieferte, so wurde der Versuch gemacht, auf anderem Wege bessere Ausbeuten zu erhalten.

Es wurde zunächst versucht, aus dem Zinndoppelsalz das Zinn durch Einstellen von Zink zu verdrängen und letzteres dann durch Alkali auszufällen. Infolge des bei der Reaktion auftretenden freien Wasserstoffes jedoch trat eine Reduktion zur entsprechenden Tetrahydrobase ein, so dass dieser Weg verlassen werden musste.

Es wurde nun der Versuch gemacht, das Zinndoppelsalz mit Alkali zu zersetzen und die so frei gewordene Base mit Äther auszuschütteln. Die Erfahrung sowie eigens angestellte Versuche lehrten jedoch, dass die Base nur schwer vom Äther aufgenommen wird, weshalb auch dieser Weg verlassen werden musste.

Die Formylverbindung wurde nun durch Zinkspäne

und Eisessig zu reduzieren versucht. Es trat jedoch hiebei überhaupt keine Reaktion ein.

Eine weitere versuchte Methode war die, die in Eisessig gelöste Formylverbindung durch Eintragen von Zinkstaub in der Hitze zu reduzieren und dann das Zink durch Schwefelwasserstoff auszufällen. Der Rückstand wurde sodann mit Salzsäure eingedampft, um das salzsaure Salz der Base zu erhalten. Stellten sich dieser Methode nun auch keine experimentellen Schwierigkeiten in den Weg, so war doch die Ausbeute derartig unzufriedenstellend, dass von fernerem Arbeiten auf diesem Wege abgesehen werden musste.

Das Zinndoppelsalz wurde nun mit gelbem Schwefelammonium zersetzt. Diese Methode gab ebenfalls schlechte Ausbeuten, was, wie sich im Laufe der Arbeit herausstellte, darin seinen Grund hatte, dass die freie Base in Ammoniak merkwürdigerweise löslich ist. Diese Eigenschaft, welche die Anwendung von Schwefelammonium nicht zulässt, legte nun den Gedanken nahe, statt des Ammoniumsulfides Kaliumsulfid zur Anwendung zu bringen.

Damit war nun eine brauchbare Methode gefunden, welche sowohl ein rasches Arbeiten gestattete, als auch eine gute Ausbeute an Base lieferte. Es wurde das Zinndoppelsalz unter guter Kühlung durch Kaliumpolysulfid zersetzt und der entstandene Niederschlag durch Auswaschen mit Wasser von anhaftendem Kaliumpolysulfid vollständig befreit. Sodann wurde er mit Alkohol öfters ausgekocht. Die so erhaltene alkoholische Lösung der Base schied beim Erkalten immer etwas Schwefel ab, von dem abfiltriert wurde; das Filtrat wurde mit Salzsäure eingedampft und das so erhaltene Chlorhydrat der Base mit Alkali zerlegt. Die auf diesem Wege dargestellte Base ist sehr rein; die Ausbeute ist zufriedenstellend, indem im Durchschnitt aus 10 gr Formylverbindung 6 gr Chlorhydrat erhalten wurden.

Das m-Amidophenyldihydrochinazolin ist unlöslich in Alkali und Alkalisulfid, schwer löslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Ammoniak und Äther, leicht löslich hingegen in Mineralsäuren, in Alkohol und in Chloroform.

Die besten Krystalle erhält man aus einer Lösung in Alkohol, die bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und dann wieder aufgekocht wird. Es scheiden sich beim Erkalten schöne weisse Nädelchen ab.

Die Base ist von ziemlicher Lichtempfindlichkeit und färbt sich selbst in ganz reinem Zustande am Lichte bräunlich. — Schmilzt man sie, so geht sie aus dem geschmolzenen Zustande nicht wieder in den krystallinischen über, sondern sie erstarrt zu einer harten, durchsichtigen, glasartigen, äusserst spröden Masse von gelbbrauner Farbe. — Lässt man ihre Lösung in Wasser einige Zeit an der Luft stehen, so wird diese erst violett, dann dunkelrot, zuletzt undurchsichtig und verharzt schliesslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 147°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2152 gr Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,5932 gr CO_2 und

0,1170 gr H_2O.

0,2131 gr Substanz gaben 35 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 15° und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$.	Gefunden:
Kohlenstoff:	75,34%	74,89%
Wasserstoff:	5,83%	5,92%
Stickstoff:	18,83%	18,42%.

Platindoppelsalz des salzsauren m-Amidophenyldihydrochinazolins.

$C_{14}H_{13}N_3.Cl_2PtCl_4$.

Dasselbe fällt beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Base mit Platinchlorid als ein gelb-

lich-weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher sich bei längerem Liegen an der Luft etwas dunkler färbt. Das Platindoppelsalz ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen damit unter Abscheidung von Platin. Ebenso ist es unlöslich in Alkohol und Äther, jedoch tritt beim Kochen hiemit die Ausscheidung von Platin nur sehr langsam ein. In einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure ist es in Lösung zu bringen und krystallisiert daraus in gelben Nädelchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 240°; im Momente des Schmelzens tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein.

Die Analyse ergab:

0,3481 gr Substanz gaben:
0,1088 gr Platin.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3Cl_2PtCl_4$	Gefunden:
Platin:	31,02 %	31,26 %.

Golddoppelsalz des salzsauren m-Amidophenyldihydrochinazolins.

Das Golddoppelsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung des Chlorhydrates der Base mit Goldchlorid und bildet einen gelben Niederschlag, der jedoch nicht beständig ist, da er sich sofort unter Abscheidung von Gold wieder zersetzt.

m-Amidophenyldihydrochinazolinoxalat.
$C_{16}H_{15}N_3O_4$.

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung der Base mit einer Lösung von Oxalsäure in absolutem Alkohol. Es entsteht sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltriert und durch öfteres Decken mit absolutem Alkohol von überschüssiger Oxalsäure befreit wird.

Das Oxalat ist leicht löslich in Wasser und in Eisessig, schwer löslich hingegen in Essigäther, unlöslich in Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 157—159°.

Zur Analyse wurde das Oxalat aus Wasser und Eisessig umkrystallisiert.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

0,2273 gr Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,4836 gr CO_2 und

0,0988 gr H_2O.

0,1943 gr Substanz gaben 23,2 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 17° und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_4$. (1 Mlk. Oxals.)	Gefunden
Kohlenstoff:	61,34%	61,09%
Wasserstoff:	4,79%	4,83%
Stickstoff:	13,41%	13,58%.

m-Amidophenyldihydrochinazolinpikrat.

$C_{14}H_{13}N_3$. $(C_6H_3N_3O_7)_2$.

Dasselbe entsteht durch Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung der Base mit einer Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol und bildet einen gelben, grossflockigen Niederschlag. Derselbe wurde so lange mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis im Filtrat beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung keine rotbraune Färbung von isopurpursaurem Kalium mehr auftrat.

Das Pikrat ist schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform, Essigäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther.

Der Schmelzpunkt wurde bei 189° gefunden.

Um das Pikrat analysieren zu können, wurde dasselbe mit absolutem Alkohol sorgfältig ausgekocht.

0,2351 gr Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,3941 gr Kohlendioxyd und
0,0706 gr Wasser.

0,2033 gr Substanz gaben 33,2 ccm Stickstoff bei 743 mm Barometerstand und 17° Temperatur.

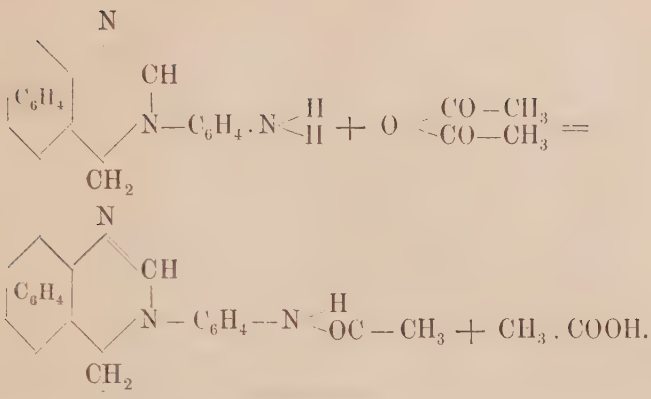
	Berechnet für $C_{26}H_{21}N_9O_{14}$.	Gefunden:
Kohlenstoff:	45,68 %	45,74 %
Wasserstoff:	3,07 %	3,34 %
Stickstoff:	18,40 %	18,43 %.

Durch die für das Oxalat und Pikrat der Base ermittelte Zusammensetzung ergiebt sich abermals ein Beweis für die Basizität des Chinazolinkernes.

Acetyl-m-amidophenyldihydrochinazolin.
$C_{16}H_{15}N_3O$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die Base mit Essigsäureanhydrid gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war, sodann mit Wasser verdünnt, kohlensaures Natrium im Überschusse zugegeben und die ganze Masse längere Zeit stehen lassen. Es bildete sich hiebei ein harziger Niederschlag, welcher mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein hellgelb gefärbtes Harz zurück, welches weder durch Reiben mit dem Glasstabe, noch durch langes Stehenlassen, noch durch Auflösen in verschiedenen andern Lösungsmitteln und Verdunstenlassen derselben in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

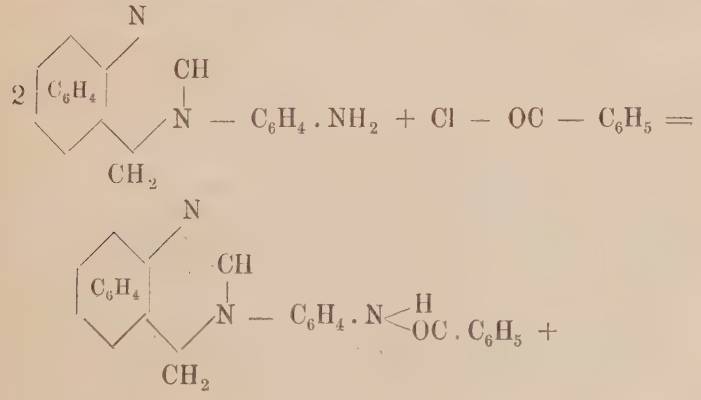
Es ist anzunehmen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

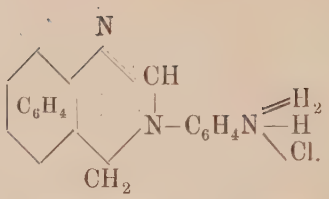


Benzoyl-m-amidophenyldihydrochinazolin.
$C_{21}H_{17}N_3O$.

Die Base wurde mit Benzoylchlorid im Überschuss erhitzt, wobei alsbald eine deutliche Reaktion eintrat und sich ein flockiger Niederschlag abschied. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören, wurde sodann die ganze Masse in viel Wasser gegossen und nach Zusatz von Natriumcarbonat so lange stehen lassen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollkommen verschwunden war.

Es wurde sodann die gebildete Benzoësäure durch Schütteln mit Natronlauge vollständig zur Lösung gebracht, die zurückbleibenden Flocken abfiltriert und auf Thon getrocknet. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:





Die Benzoylverbindung ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, nahezu unlöslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Da weder aus Alkohol noch aus Eisessig schöne Krystalle erhalten werden konnten, wurde die in Eisessig gelöste Benzoylverbindung daraus durch Zusatz von Wasser gefällt und so von der in verdünntem Eisessig leicht löslichen Base getrennt. Die ausgefallenen Flocken wurden, um sie weiter zu reinigen, nach dem Trocknen in der Reibschale unter verdünntem Eisessig zerdrückt, aufs Filter gebracht, mit verd. Eisessig, sodann mit verd. Alkohol und endlich mit Wasser sorgfältig gewaschen und abermals getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt schmilzt bei 82°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1852 gr Substanz ergaben 22,2 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 730 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O$.	Gefunden:
Stickstoff:	12,84 %	13,23 %.

---

m-Oxyphenyldihydrochinazolin.

$C_{14}H_{11}N_2.OH$.

Es wurde der Versuch gemacht, die Phenolverbindung der Base durch Zersetzung ihrer Diazo-Verbindung zu erhalten.

Das salzsaure Salz der Base wurde diazotiert und die gebildete Diazoverbindung so lange auf dem Wasserbade

erhitzt, bis keine Entwicklung von Stickstoff mehr stattfand. Es schied sich hiebei in der gelblichen Flüssigkeit eine braune, harzige Masse ab. Die ganze Masse wurde nun mit Natronlauge tüchtig geschüttelt, wodurch das Harz nahezu vollständig in Lösung ging. Die Lösung wurde durch Filtration gereinigt und sodann ein kräftiger Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Die Phenolverbindung fiel hiebei als ein flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und näher untersucht.

Beim Versuche, ihn in Wasser zu lösen, zeigte es sich, dass er unter Wasser zu einem Öle schmilzt. In Alkohol ist er schwer löslich, unlöslich in Äther, leicht löslich hingegen in Eisessig.

Beim Versuche, ihn aus Alkohol umzukrystallisieren, entstanden feine weisse Nädelchen, jedoch in zu geringer Menge, um eine weitere Untersuchung damit anzustellen. Es wurden deshalb mit einer neuen Menge der Base die Versuche wiederholt, doch auch bei einem zweiten und dritten Versuche mit einer grösseren Menge Base wurden nur so geringe Spuren der gewünschten Verbindung erhalten, dass die Untersuchung nicht möglich war. Es wurde versucht eine bessere Ausbeute zu erhalten, indem das

salzsaure Salz

der Phenolverbindung dargestellt wurde. Dasselbe entsteht durch Lösen der erhaltenen Flocken in Salzsäure und fällt durch Wasserzusatz daraus aus. Doch auch auf diesem Wege war die Ausbeute zu minimal, um weitere Versuche anzustellen. Es wurde nun versucht, ein besseres Resultat dadurch zu erzielen, dass die gebildete Diazoverbindung statt durch Kochen durch längeres Stehenlassen zerstört wurde. Es zeigte sich jedoch, dass auch auf diesem Wege nur Spuren erhalten wurden, die zu einer

weiteren Untersuchung zu ungenügend waren, weshalb dieselbe aufgegeben werden musste.

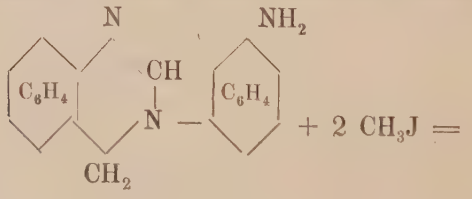
Einwirkung von Jodmethyl auf m-Amidophenyldihydrochinazolin.

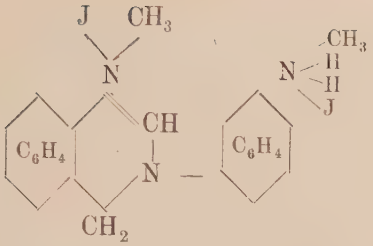
Die Einwirkung von Jodmethyl auf die Base geht schon bei gelindem Erwärmen beider Körper im Reagensglase vor sich. Es scheidet sich eine hellgelbe Masse in geringer Menge ab. Auch die Einwirkung von Jodmethyl auf die Base in einer Lösung von Methylalkohol bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler führte zu demselben Resultate.

Um nun eine möglichst vollständige Einwirkung zu erzielen, wurde die Base mit der dreifachen Gewichtsmenge sowohl von Jodmethyl, als auch von Methylalkohol im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt.

Nach dem Öffnen der Röhre begann sofort eine lebhafte Krystallisation. Die Masse wurde deshalb mit etwas Methylalkohol in eine Schale gespült und der Alkohol langsam verdunsten lassen. Es schieden sich gelbliche, durchsichtige Krystalle in reichlicher Menge ab. Verschiedene während der Krystallisation entnommene Proben zeigten konstant denselben Schmelzpunkt; dieser Umstand, sowie die Eigenschaft des Produktes, sich vollständig und klar in Wasser zu lösen, beweisen, dass sich hier ein einheitlich zusammengesetzter Körper gebildet hat.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:





Der gebildete Körper ist demnach:

Jodwasserstoffsaures m-Methylamidophenyldihydrochinazolinmethyljodid.

$C_{14}H_{13}N_3.(CH_3J)_2$.

Dasselbe bildet schöne, gelbliche, durchsichtige Krystalle; dieselben lösen sich leicht in Wasser, schwerer in Methylalkohol; Alkohol und Äther lösen es nur schwer. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man es in ziemlich durchsichtigen, grossen, gewöhnlich zu sternförmigen Gruppen vereinigten Krystallen. Es löst sich in frischem Zustand klar in Wasser, bei längerem Liegen an der Luft jedoch scheint eine teilweise Zersetzung einzutreten, indem dann die Lösung in Wasser immer etwas getrübt ist.

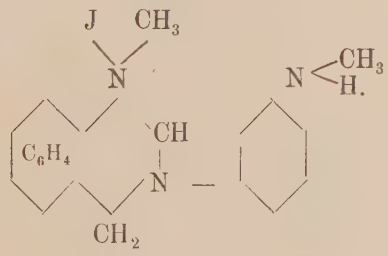
Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 153°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2966 gr Substanz gaben:
0,2784 gr Jodsilber.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_3J_2$	Gefunden:
Jod:	50,09 %	50,71 %.

m-Methylamidophenyldihydrochinazolinmethyljodid.



Man erhält diese Verbindung aus dem vorerwähnten jodwasserstoffsauren Salze. Versetzt man eine wässerige Lösung desselben mit Natronlauge, so entsteht ein Niederschlag, der sich bei längerem Stehen oder beim Schütteln zu grösseren Flocken zusammenballt. Diese Flocken konnten durch Äther nicht ausgeschüttelt werden, sie wurden deshalb abfiltriert und auf dem Thonteller getrocknet. Die Verbindung ist unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser sowie in Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser. Aus der Lösung in Wasser scheidet sie sich beim Erkalten als Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt; aus der alkoholischen Lösung entstehen kleine Kryställchen, die unter dem Mikroskope eine gitterförmige Struktur zeigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

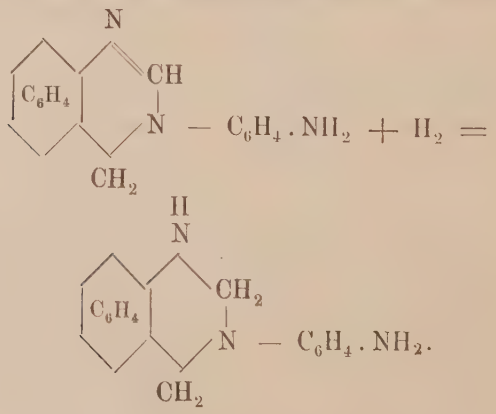
Da mehrfache Analysen keine der zu erwartenden Zusammensetzung entsprechenden Resultate gaben, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass ein Teil der quaternären Ammoniumbase sich unter Abscheidung von Jod unter dem Einflusse der Natronlauge zersetzt hat.

---

m-Amidophenyltetrahydrochinazolin.

$C_{14}H_{15}N_3$.

Das m-Amidophenyldihydrochinazolin vermag bei der Reduktion noch zwei Wasserstoffatome aufzunehmen, es entsteht so das entsprechende Tetrahydrochinazolin:



Diese Tetrahydrobase selbst entsteht durch Wasserstoff im Entstehungszustande sowohl aus der Formylverbindung, als auch aus dem Zinndoppelsalz der Dihydrobase, als auch aus letzterer selbst, sei es nun, dass man die Formylverbindung durch Zinn und Salzsäure einer zu weit gehenden Reduktion unterwirft, oder dass man durch Einstellen von Zink ins Zinndoppelsalz Wasserstoff entwickelt, oder endlich, dass man die Dihydrobase selbst in alkoholischer Lösung mittelst Natrium reduziert. Nach jeder dieser Methoden ist die Tetrahydrobase erhalten worden. Um sie rein zu erhalten, ist es am vorteilhaftesten, die Dihydrobase in einem Kolben am Rückflusskühler in absolutem Alkohol zu lösen und Natrium im Überschusse allmählich einzutragen. Beim Erkalten, sowie beim Zusatz geringer Mengen Wassers zu der Lösung in Alkohol fällt die Tetrahydrobase in Gestalt feiner, weisser, seidenglänzender Nädelchen aus. Beim Umkrystallisieren aus Aether ist sie auch in Blättchen erhalten worden. Im Gegensatze zur Dihydrobase ist sie sehr licht- und luftbeständig. Ihre Lösungsverhältnisse sind denen der Dihydrobase ziemlich analog, nur scheint sie in Äther leichter lösslich zu sein als diese und krystallisiert daraus in Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Werte:

0,2003 gr Substanz gaben:

0,5430 gr CO_2 und
0,1233 gr H_2O.

0,2251 gr Substanz ergaben 35,6 ccm Stickstoff bei 13° Temperatur und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$.	Gefunden:
Kohlenstoff:	74,62 %	73,97 %
Wasserstoff:	6,73 %	6,88 %
Stickstoff:	18,65 %	18,38 %.

Salzsaures m-amidophenyltetrahydrochinazolin.

$C_{14}H_{15}N_3 . 2HCl$

Dieses Salz entsteht aus seinem Zinndoppelsalz durch Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelzinn abfiltrierten Lösung. Aus der Tetrahydrobase entsteht es durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung derselben mit Salzsäure. Es bildet schöne weisse Nadeln und zeichnet sich dem Chlorhydrat der Dihydrobase gegenüber durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Luft aus.

Es ist in Wasser, sowie auch in Alkohol, in diesem jedoch weniger leicht, löslich.

Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab kein Resultat, da bei 210° Zersetzung eintrat.

0,1942 gr der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,1847 gr Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3Cl_2$.	Gefunden:
Chlor:	23,82%	23,53%.

Zinndoppelsalz des m-Amidophenyltetrahydrochinazolinchlorhydrates.

$C_{14}H_{15}N_3 . 2HCl . 2SnCl_2$.

Man erhält dieses Salz analog dem Zinndoppelsalz der Dihydrobase durch Reduktion der Formylverbindung durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung, unter der Voraussetzung, dass man einen genügenden Überschuss von Zinn anwendet. Ist die Reduktion beendet und hat man den überschüssigen Alkohol durch Erhitzen unter öfterem Wasserzusatz verjagt, so krystallisiert beim Erkalten das Zinndoppelsalz in Form gelblichweisser Krystalle aus. Dieselben sind nur in einem Gemenge von Alkohol, Wasser und Salz- oder Salpetersäure wieder in Lösung zu

bringen. Bei der Ermittlung des Schmelzpunktes trat über 200° Zersetzung unter Auftreten weisser Nebel ein.

0,4179 gr Substanz gaben 0,1840 gr SnO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3 . 2HCl . 2SnCl_2$.	Gefunden:
Sn.	34,91 %	34,65 %.

Platindoppelsalz des m-Amidophenyltetrahydrochinazolinchlorhydrates.

$C_{14}H_{15}N_3 . 2HCl . PtCl_4$.

Dasselbe entsteht durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Chlorhydrates der Tetrahydrobase mit Platinchlorid als bräunlichgelber Niederschlag. Derselbe zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Platin. Bei der Ermittlung des Schmelzpunktes trat über 200° eine Zersetzung ein, indem sich die ganze Masse schwarz färbte.

0,2544 gr Substanz gaben 0,0788 gr Platin.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3 . 2HCl . PtCl_4$.	Gefunden:
Platin:	30,80 %	30,96 %.

Golddoppelsalz des m-Amidophenyltetrahydrochinazolinchlorhydrates.

Dasselbe entsteht durch Zusatz von Goldchlorid zum Chlorhydrat der Tetrahydrobase als gelber Niederschlag, der sich sofort unter Abscheidung metallischen Goldes wieder zersetzt.